

非鉛強誘電体 BFO 薄膜の作製・評価と不揮発メモリへの応用

電子物性デバイス講座 野村 幸寛

(主任指導教員：森本 章治, 指導教員：川江 健)

Vopsaroiu's model was applied to $(\text{Bi,Pr})(\text{Fe,Mn})\text{O}_3$ (BPFM) and $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) ferroelectric thin films which fabricated by chemical solution deposition. Temperature dependences of the saturation polarization and the coercive field were measured from 200 to 100 K. The saturation polarizations of BPFM thin films were decreased with decreasing the measurement temperature due to polarization pinning effect while that of PZT film was almost unchanged over the temperature region. The coercive fields of all the films were increased linearly with decreasing the measurement temperature. The activation energies for polarization reversal in as-grown BPFM thin film, post-annealed BPFM thin film and PZT thin film were 1.18, 1.25, 0.95 eV, respectively. These results indicate that the BPFM thin films have large activation energies for polarization reversal and are suitable for high temperature memory operation, compared with the PZT thin film. In addition, the post-annealed BPFM thin film has larger activation energy for polarization reversal and is more suitable for high temperature operation than the as-grown BPFM thin film. Almost no polarization losses of BPFM film capacitor was observed even after retention time of 10^4 s at RT. Furthermore, the polarization loss at 450 °C was only 3.7 % even after 10^4 s. These results also indicate that BPFM film capacitor is suitable for non-volatile memory applications at high temperature

1. 研究背景および目的

強誘電体ランダムアクセスメモリ (FeRAM)は、EEPROM と比較して高速かつ低消費電力といった利点を有している。しかしながら、現行の FeRAM は 1T 型における長期信頼性が低いという閉塞的な現状が問題視されている。強誘電性分極は非常に強い耐放射性を有しているという事が知られている。そこで、FeRAM は分極の耐放射性を利用した医療分野への利用用途拡充が試みられており、保持性能に重点を置いたメモリ開発が活発である。

強誘電体メモリ材料として広範に使用されている $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT)は、高い分極値、低い抗電界、低いプロセス温度等の利点を有している。^[1]しかしながら、PZT は低い抗電界、低いキュリー温度および弱いピニングエネルギーのため、高温における分極の高い安定性の達成は困難である。

一方、 BiFeO_3 (BFO)は、PZT よりも高い抗電界、高い分極値および高いキュリー温度有する非鉛材料であり、PZT の代替材料として注目を集めている。^[2]その高い抗電界と高いキュリー温度という BFO の特徴を考慮すると、高温において優れた特性を示す可能性がある。また、BFO ではプロセスの改善や元素置換法により、室温における過剰なリーク電流の抑制と良好な強誘電特性が報告されている。しかし、それらの改善となった原因について詳細な評価はされていない。したがって、電界や温度を変えた系統的な強誘電特性の評価が求められている。

本研究では、BFO 薄膜に対して、電界および温度を変えた系統的な評価を行い、PZT と比較

した。BFO の分極保持特性の優位性を定量的に評価するために、Vopsaroiu らのモデルを用いて^[3]、活性化エネルギーの算出を行った。その後、BFO と PZT の高温保持特性評価により、BFO の高温保持特性の優位性を明らかにした。

2. 実験方法

薄膜作製は Pulsed laser deposition(PLD)法および Chemical solution deposition(CSD)法により各種基板上に成膜した。作製した薄膜の組成は、 $(\text{Bi}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})(\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})\text{O}_3$ (BPFM)^[4] および $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (PZT)とした。結晶性は XRD により評価した。次に上部電極として Au または Pt を蒸着し、MFM キャパシタ構造の作製後、その電気特性を強誘電体評価システム FCE-3 により評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 活性化エネルギーの算出

作製された試料の XRD パターンより、ランダム配向を確認した。また、すべての試料において、欠損相や異相は観測されなかった。Fig.1 に作製した試料の P - E 特性を示す。Fig.1 より、リーク電流の重畳がほとんどないヒステリシスループを確認した。また、BPFM 薄膜ではポストアニールの影響はほとんど見えない事がわかる。Fig.1 より算出された As-grown BPFM 薄膜、Post-annealed BPFM 薄膜および PZT 薄膜の抗電界は、それぞれ 320, 340 および 90 kV/cm であった。

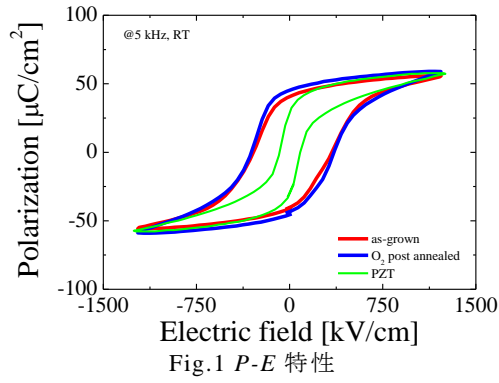


Fig.2 に飽和分極値(P_s)の温度依存性を示す。Fig.2 より、As-grown BPFM 薄膜および Post-annealed BPFM 薄膜の P_s は測定温度低下に伴い単調減少した。この原因として、低温でピニングが強化されたものと考えられる。さらに、Post-annealed BPFM 薄膜は As-grown BPFM 薄膜よりも低い P_s を有しているこれは、ピニングの影響が As-grown BPFM 薄膜よりも強いということが考えられる。一方で、PZT 薄膜は、BPFM 薄膜とは異なり、温度によらず小さな一定値を示した。

Fig.3 に抗電界(E_c)の温度依存性を示す。Fig.3 より、いずれの試料も測定温度低下に伴い線形増加を示した。また、観測された E_c の大きさは O_2 post-annealed BPFM 薄膜が最も大きく、PZT 薄膜が最も小さいことがわかる。この結果は Fig.2 の結果と整合がとれていることがわかる。

次に Vopsaroiu らのモデルを元に導出された式(1)を用いて、活性化エネルギーの算出を行った。ここで、 P_s は 200 K のものを用いた。

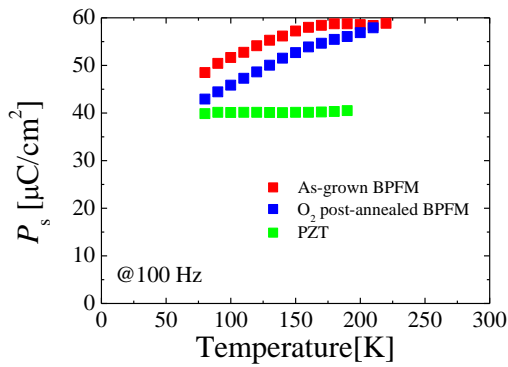


Fig.2 P_s の温度依存性

$$E_c = \frac{W_B}{P_s} - \frac{k_B T}{P_s V^*} \ln \left(\frac{v_0 t}{\ln 2} \right) \quad (1)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 t は測定時間、 T は絶対温度、 W_B は分極反転に必要な単位体積あたりの活性化エネルギー、 V^* は分極反転に必要な初期核の実効的なドメイン体積である。Fig.3 の実験結果を式(1)でシミュレーションすることにより算出されたパラメータを Table I に示す。Table I より、BPFM 薄膜は PZT 薄膜よりも高い実効的なドメインあたりの活性化エネルギー $W_B \times V^*$ (以降、これを活性化エネルギーと呼ぶ) を有している。さらに、Post-annealed BPFM 薄膜が最も高い活性化エネルギーを示した。この結果より、PZT は活性化エネルギーが小さく、ピニングの影響を受けにくいことがわかる。一方、BPFM 薄膜は大きな活性化エネルギーを有しているため、ピニングサイトの影響を強く受け、低温では分極反転が困難になることが分かる。さらに、その影響は O_2 ポストアニール処理を施す事により、さらに強くなることがわかる。測定条件が同じであれば、抗電界の温度依存性の傾きは、活性化エネルギーに比例する。ここで、活性化エネルギーは分極反転のために熱的に乗り越えなければならない障壁高さである。したがって、大きな活性化エネルギーは分極反転が困難ということを示唆している。

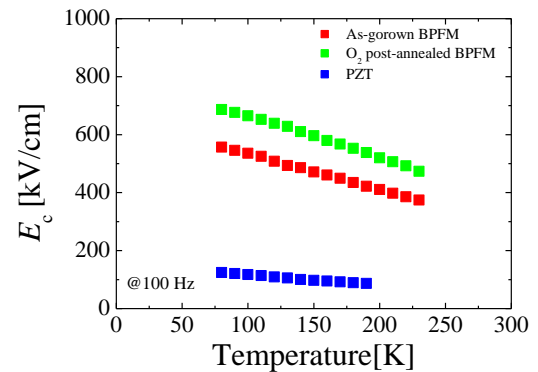


Fig.3 E_c の温度依存性

Table I 計算結果

	P_s [μC/cm]	W_b [10 ²⁶ · eV/m ³]	V^* [10 ⁻²⁷ · m ³]	$W_b \times V^*$ [eV]
As-grown BPFM thin film	39.4	1.6	7.3	1.18
O ₂ post-annealed BPFM thin film	31.8	1.6	7.8	1.25
PZT thin film	40.1	0.38	60	0.95

3.2 高温保持特性

BPFMはCSD法によりPt/Si(100)上に作製し、PZTはPLD法によりSRO/STO(100)上に作製した。作製した試料のXRDパターンより、BPFMはランダム配向を示し、PZTは(100)単一配向を示した。また、いずれの試料も欠損相や異相は観測されなかった。

Fig.4にBPFMおよびPZTの P - E 特性を示す。Fig.4より、リーク電流の重畳が少ないヒステリシスループを確認した。BPFM薄膜の残留分極値($2P_r$)および抗電界($2E_c$)は、最大印加電界1000 kV/cmの時、それぞれ113 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 630 kV/cmであった。この結果はPt/STO(100)基板上に作製されたBPFMと同様の値であることがわかる。一方で、PZT薄膜の残留分極値($2P_r$)および抗電界($2E_c$)は、最大印加電界200 kV/cmの時、それぞれ123 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 160 kV/cmであった。

Fig.5に保持特性評価に用いたバイポーラパルスを示す。分極の書き込みおよび読み出しは、室温にて行い、保持は高温窒素雰囲気下で行った。BPFMおよびPZT薄膜の室温におけるスイッチング電荷量(Q_{sw})は、 $t_1=10^{-5}$ sec.の時、それぞれ118, 103 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であった。以降の測定で得られた Q_{sw} をこの値で規格化した。また、 Q_{sw}

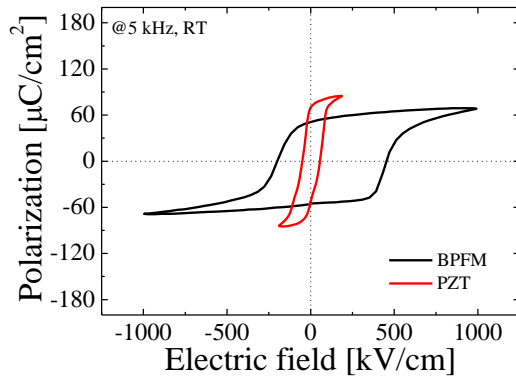


Fig.4 P-E 特性

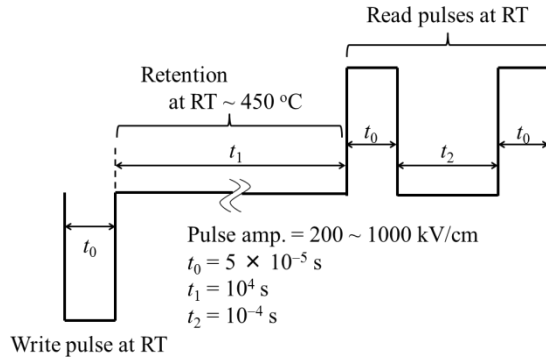


Fig.5 保持評価用パルス波形

の印加電界依存性および $2P_r$ の最大印加電界依存性を比較すると同様な挙動を示し、同様な値であった。

Fig.6に室温における保持時間依存性を示す。Fig.6より、BPFMはPZTよりも優れた室温保持特性を示すことが分かる。BPFM薄膜およびPZT薄膜の $t_1=10^4$ sec.における平均分極損失は、それぞれ0.9, 14.5%であった。PZT薄膜において、 $t_1=1$ sec.以下における分極の減少は減分極電界の影響として知られている。また、 $t_1=1000$ sec.以上の分極の減少は欠陥等の影響として知られている。一方で、BPFM薄膜は保持時間によらず一定値を示した。この原因として、BPFMの高い抗電界やTable Iで示した高い活性化エネルギーが起因していると考えられる。

Fig.7に $t_1=10^4$ sec.における室温窒素雰囲気下で保持した Q_{sw} の保持時間依存性を示す。Fig.7より、BPFM薄膜の下向き分極($-P_r$ state)は保持温度増加に伴い減少傾向を示した。一方で、上向き分極状態($+P_r$ state)は保持温度によらず一定値を示した。さらに、二つの分極状態の保持損失の差は、測定温度増加に伴い増加した。これはFig.4に示すように内部電界($E_i=120$ kV/cm)が影響していると考えられる。450 °CにおけるBPFM薄膜の平均分極損失は多くても3.7%程

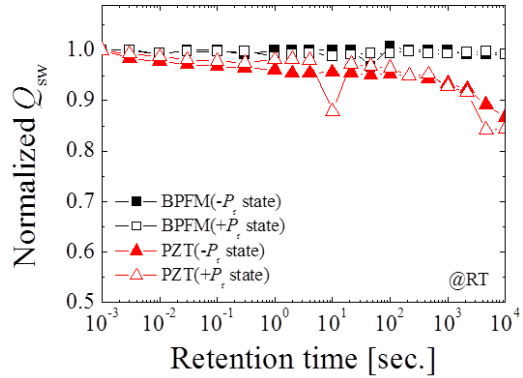


Fig.6 室温における保持時間依存性

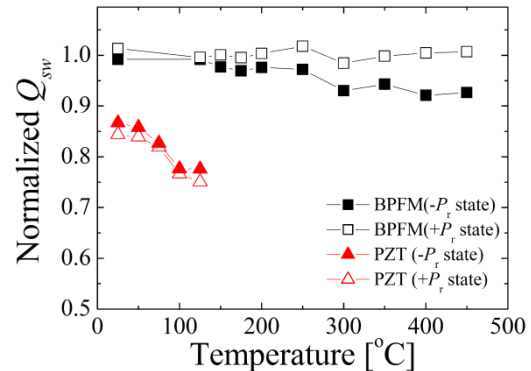


Fig.7 保持温度依存性

度であった。一方で、PZT 薄膜の Q_{sw} は保持温度増加に伴い急激な減少傾向を示した。これは、PZT 薄膜の分極が熱に対して弱いためであると考えられる。125 °C における PZT 薄膜の平均分極損失は 23.7 % であった。この分極損失は PZT の低い抗電界、熱耐性の弱さ、低い活性化エネルギーが主に起因していると考えられる。以上より、BPFM 薄膜は PZT 薄膜と比較して優れた高温における保持特性を示すことがわかる。したがって、BPFM 薄膜の大きな抗電界、高いキュリー温度および高い活性化エネルギーが高温における分極損失の抑制に貢献していると考えられる。

4. まとめ

CSD 法により BPFM 薄膜および PZT 薄膜を Pt/Si(100) 基板上に作製し、Vopsaroiu らのモデルを適応し、BPFM 薄膜の高温利用の可能性を調査した。

As-grown BPFM および O₂ post-annealed BPFM 薄膜では低温でのピンギングの影響による P_s 値の減少が確認された。一方で、PZT 薄膜の P_s 値は、温度によらず一定値を示した。 E_c の温度依存性は、いずれの試料も温度低下に伴い線形に増加する傾向を示した。Vopsaroiu らのモデルから算出された活性化エネルギーは、PZT が最も低く、O₂ post-annealed BPFM が最も高い値を示した。これらの結果は、強いピンギングサイトが BPFM 薄膜に存在していることを示しており、高温において優れた特性を有する可能性が示された。

BPFM 薄膜は PZT 薄膜よりも室温・高温とも優れた保持特性を示した。室温における保持特性は、保持時間によらずほぼ一定値を示した。また、450 °C における分極損失は $t_1=10^4$ sec. の時、多くとも 3.7 % であった。この結果は BPFM 薄膜の PZT 薄膜よりも高い抗電界、高いキュリー温度、Vopsaroiu らのモデルから算出された高い活性化エネルギーによるものと考えられる。

以上の結果より、BPFM 薄膜は PZT 薄膜に代わる FeRAM 材料として有望であることが確認された。BPFM 薄膜が示した特性より、保存期間が 100 年を超えるメモリや高温プロセスを含む工場における様々な ID タグへの応用といった FeRAM の利用用途拡充が期待される。

参考文献

- [1] I. Stolichnov, A. K. Tagantsev, E. Colla, N. Setter, and J. S. Cross: J. Appl. Phys. **98** (2005) 084106.
- [2] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh: Science **299** (2003) 1719.
- [3] M. Vopsaroiu, J. Blackburn, M. G. Cain, and P. M. Weaver: Phys. Rev. B **82** (2010) 024109.
- [4] T. Kawae, Y. Terauchi, T. Nakajima, S. Okamura and A. Morimoto: J. Ceram. Soc. Jpn **118** (2010) 652.

投稿論文

- [1] T. Kawae, Y. Tsukada, Y. Terauchi, T. Nakajima, Y. Nomura, S. Okamura, and A. Morimoto
“Influence of SrRuO₃ bottom electrode thickness on electric properties of (Bi,Pr)(Fe,Mn)O₃ Ultra-thin film capacitor”, Japanese Journal of Applied Physics 50 (2011) 09NA09

国際会議

- [1] Y. Nomura, T. Kawae, Y. Terauchi, S. Yamada and A. Morimoto, “Characterization of ferroelectric properties in (Pr,Mn)-codoped BiFeO₃ thin films”, 10th Russia/CIS /Baltic/ Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF-10), Yokohama, Japan, 2010, 6
- [2] Y. Nomura, T. Tachi, Y. Seto, T. Kawae and A. Morimoto, “Temperature dependence of ferroelectric properties in (Pr, Mn) codoped BiFeO₃ thin films”, The 9th International Meeting of the Pacific Rim Ceramic Societies conference (PacRim9), Cairns, Australia, 2011, 7

受賞等

- [1] 10th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, RCBJSF-10 Young Scientist Award, 2010, 6

学位論文審査報告書（甲）

1. 学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

非鉛強誘電体 BFO 薄膜の作製・評価と不揮発メモリへの応用

2. 論文提出者（1）所 属 電子情報科学 専攻 電子物性デバイス 講座

（2）氏 名 ふりがな のむら ゆきひろ
野村 幸寛

3. 審査結果の要旨（600～650 字）

平成 26 年 1 月 28 日に第 1 回学位論文審査会、同年 1 月 29 日に口頭発表、同日第 2 回学位論文審査会を開催し、慎重審議の結果以下の通り判定した。なお、口頭発表における質疑を最終試験に代えるものとした。

誘電体メモリ(FeRAM)はフラッシュメモリと比較して高速・低消費電力という特徴を持つが、使用されている $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT)材料のために高温動作には適さない。一方、非鉛強誘電体 BiFeO_3 (BFO)は PZT の単なる代替材料としてだけではなく、高温動作 FeRAM 材料として優れた強誘電性を示す可能性がある。そこで本論文では、良好な強誘電特性を有する Pr,Mn 二元素置換 BFO(BPFM)薄膜を作製し、系統的な評価により BPFM 薄膜の高温用 FeRAM 材料としての可能性を検討した。

その結果、BPFM の分極反転のドメインサイズや活性化エネルギーを初めて算出し、BPFM 薄膜が PZT 薄膜よりも高い活性化エネルギーを有することを明らかにした。実際に BPFM 薄膜を 450 °C で保持しても 10^4 秒後においてもほとんど分極損失がなく、BPFM 薄膜の分極保持特性が PZT のそれを大きく上回っていることを示した。

この結果は BPFM が高温用 FeRAM の性能を飛躍的に向上させる材料であることを示しており、本論文は博士（工学）に値するものと判定した。

4. 審査結果 （1）判 定（いずれかに○印） 合 格 ・ 不合格

（2）授与学位 博 士（ 工 学 ）